ÜBER DIE

EINFÜHRUNG VON BROM

IN

BENZOËSÄURE

UND DIE

EINWIRKUNG VON NATRIUM

AUF

METABROMBENZOËSÄUREÄTHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

AUGUST REH

AUS DIEBURG (HESSEN)

1885.

DARMSTADT, 1886.

JOH. CONR. HERBERT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI

(FR. HERBERT).

ÜBER DIE

EINFÜHRUNG VON BROM

IN

BENZOËSÄURE

UND DIE

EINWIRKUNG VON NATRIUM

AUF

METABROMBENZOËSÄUREÄTHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

AUGUST REH
AUS DIEBURG (HESSEN)
1885.

DARMSTADT, 1886.
JOH. CONR. HERBERT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI
(FR. HERBERT).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0034

Wenn wir einerseits bewundernd anerkennen müssen, welch immensen Aufschwung die organische Chemie in wenigen Jahrzehnten genommen hat, und wie es ihr gelungen ist, auf Grund scharfsinniger Theorien uns die zuverlässigsten Combinationen zu ermöglichen von Eigenschaften auf Structur und umgekehrt, und uns einen klaren Einblick in die complicirtesten Körper zu gewähren, — muss es uns andrerseits um so auffallender erscheinen, dass in einigen ganz einfachen Gebieten noch völlige Unsicherheit herrscht.

Besonders der jüngere Zweig, die aromatische Chemie, hat sich vorherrschend nach der technischen Seite hin entwickelt und sich nicht lange durch entgegenstehende Schwierigkeiten aufhalten lassen. Wenn auch deren nachträgliche Lösungen die Festigkeit des theoretischen Fundamentes wohl kaum alteriren werden, so verlangt doch die Vollkommenheit des Ausbaues unserer Wissenschaft, auch diese Punkte nach und nach klar zu legen.

Wie bekannt, schreibt die Theorie je drei isomere einfach substituirte Benzoësäuren vor. Diese sind auch alle genügend untersucht und mit Sicherheit bekannt. Anders verhält es sich mit disubstituirten Benzoësäuren. Von den durch gleiche Substituenten vertretenen jeweils sechs möglichen Säuren sind bis jetzt in der Literatur fünf Dimethyl-, zwei Disulfon-, vier Diamido-, fünf Dinitro-, drei Dichlor- und nicht weniger als elf Dibrombenzoësäuren angegeben. Diese elf Säuren unterscheiden sich alle von einander in Angaben über Schmelzpunkte, Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften der Salze.

Seitdem *Reinecke* 1865 eine kurze Notiz über eine von ihm aus Benzoësäure, Brom und Wasser in Röhren erhaltene Bibrombenzoësäure veröffentlicht hatte, beschäftigte sich bis Ende der siebziger Jahre eine grosse Anzahl Chemiker mit

deren Studium. Die schwierige Bearbeitung und Undankbarkeit dieses Gebietes hat es wohl veranlasst, dass sich in den letzten Jahren anscheinend Niemand damit beschäftigte.

In nachstehender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der bis heute über Dibrombenzoësäuren vorliegenden Angaben. Es ist daraus ersichtlich, wie solche Säuren, welche nach Art ihrer Darstellung identisch sein müssten, in Schmelzpunkten und anderen Eigenschaften der freien Säuren und der Salze von einander abweichen:

	Säure.		Barytsalz.			
Stellung		Schmelzp. C.	Krystallform und Löslichkeit	Krystallform und Wasserlöslichkeit	Krystallwassergehalt	Quellenangabe
1:2:3	*Nevile* und *Winther* aus m—o—Dibromtoluol	146—148°	—	—	—	B. B. XIII, 965
1:2:3	*Claus* und *Lade* aus o—Nitrobenzoësäure	148°	weisse Nadeln, in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol u. Aether	weisse nadelförmige Warzen; in der Kälte wenig, leichter beim Erwärmen	3	B. B. XIV, 1170 u. Freib. In.-Diss. 1880
1:2:3	*Burghard* aus o—Brom—m—amidobenzoësäure	137—139°	ziemlich lösliche Blättchen	leicht lösliche dichte Warzen	—	B. B. VIII, 560 und In.-Diss. Göttingen 1875
1:2β:5	*Hübner* und *Lawrie* aus β—m—Brom—o—nitrobenzoësäure	153°	ziemlich lösliche Nadeln	leicht lösliche flache Nadeln od. derbe Tafeln	$6^1/_2$	B. B. X, 1705
1:2:4	*Nevile* und *Winther* aus 1:2:4 Dibromtoluol, Dibrommetatoluidin und Dinitrotoluol	168—170°	Tafeln oder Nadeln	—	—	B. B. XIII, 972
1:2:5	*v. Richter* aus 1:3:4 Nitrodibrombenzol	151—152°	perlmutterglänzende flache Nadeln	leicht löslich, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen	6	B. B. VII, 1146
1:2:5	*Claus* und *Lade* aus o—Nitrobenzoësäure	153°	farblose, glänzende Nadeln	perlmutterglänzende Blättchen; leicht löslich	$2^1/_2$	Freib. In.-Diss. 1880
1:2:5	*Nevile* und *Winther* aus 2 Dibromtoluolen (a. aus Brom—o—toluidin; b. aus Brom—m—toluidin)	151—153° 149—151°	— —	— —	— —	B. B. XIII, 963
?	*Smith* aus o—Bromnitrobenzoësäure	150°	—	Warzen	—	B. B. X, 1706
1:2:6	—	—	—	—	—	—

Stellung	Säure.	Schmelzp. C.	Krystallform und Löslichkeit	Barytsalz. Krystallform und Wasserlöslichkeit	Krystallwassergehalt	Quellenangabe
1:3:4	*Nevile* und *Winther* aus 1:3:4 Dibromtoluol	232—233°	——	——	—	B. B. XIII, 970
1:3:4	*Halberstadt* aus Nitrobenzoësäure	228°	kleine büschelförmige Nadeln; in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich	nadelförmige Krystalle; nicht leicht in Wasser, leichter in verd. Weingeist löslich	$4^1/_2$	B. B. XIV, 908
1:3:4	*Burghard* aus p—Brom—m—amidobenzoësäure und aus Dibromtoluol	229—230°	sublimirbare Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich	farblose Nadeln	$4^1/_2$	B. B. VIII, 559
1:3:4	*Reinecke; Hübner* u. *Angerstein* aus Benzoësäure mit Brom und Wasser	223—227°	desgl.	desgl.	2	Ann. Chem. Phar. 158, 10
1:2α:3	*Hübner* und *Lawrie* aus α—m—Brom—o—nitrobenzoësäure	227-229°	desgl.	desgl.	$4^1/_2$	B. B. X, 1704
1:3:5	*Nevile* und *Winther* aus Dibromtoluolen (aus Dibrom—o—und aus Dibrom—p—toluidin)	208—210°	——	——	—	B. B. XIII, 967
1:3:5	*v. Richter* aus 1:4:5 Nitrodibrombenzol	208—209°	schwer lösliche Flocken (Nadeln)	schwer lösliche concentrische Nadeln	über H_2SO_4 wasserfrei	B. B. VIII, 1423
?	*Beilstein* u. *Geitner* aus Dibromamidodracylsäure	209°	desgl.	desgl.	4	Ann. Chem. Phar. 139, 4

Vorstehende Zusammenstellung, eine Weiterführung der von *Lade*[1]) aufgestellten Tabelle, zeigt uns am besten, welch dunklen Punkt die Dibrombenzoësäuren in unserer Wissenschaft bilden.

Eine eigenthümliche Eigenschaft zeigen übrigens die von der Orthobrombenzoësäure durch Weiterbromirung sich ableitenden Säuren gegenüber den von der Metabrombenzoësäure sich ableitenden, indem sie alle bedeutend niedere Schmelzpunkte (zwischen etwa 140 und 170° C. liegend) haben, als letztere

1) Freib. In.-Diss. 1880.

(zwischen etwa 210 und 230° C. liegend). Die Orthometadibrombenzoësäure selbst schmilzt bei 146—148° C.

Keine der bis jetzt dargestellten Säuren macht Anspruch auf die Constitution 1 : 2 : 6 (CO_2H in 1·); es vertheilen sich also sämmtliche vorstehend angeführten Säuren auf die fünf übrigen Möglichkeiten. Von diesen sind nahezu mit Sicherheit doch nur diejenigen von der Stellung 1 : 2 : 5, 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 5 (COOH in 1·) definirt, obwohl auch über diese die Angaben noch ganz beträchtlich differiren. Da die freien bromsubstituirten Benzoësäuren, wie auch deren Salze sich äusserlich zum Theil sehr wenig von einander unterscheiden, ihre Krystallformen, Löslichkeit und Wassergehalt auch sehr durch Beimengungen resp. Lösungsmittel beeinflusst, ihre Schmelzpunkte endlich durch geringe Verunreinigungen ganz bedeutend herabgedrückt werden, so setzen sie einerseits einer Reingewinnung grosse Schwierigkeiten entgegen, während andrerseits nur geringe, durch Analyse nicht mehr nachweisbare, Verunreinigungen zu falschen Angaben über die physikalischen Eigenschaften scheinbar reiner Produkte verführen.

Herr Professor Dr. *Claus* veranlasste mich, die Untersuchungen über dibromirte Benzoësäuren wieder aufzunehmen und von den verschiedensten Ausgangspunkten her nach diesem Ziele zu streben.

Zunächst schlug ich, um mich mit meiner Aufgabe etwas vertrauter zu machen, den von *Reinecke*[1]) und später von *Hübner* und *Angerstein*[2]) vorgeschlagenen Weg zur Darstellung der Dibrombenzoësäure von der Constitution 1 : 3 : 4 (CO_2H in 1) ein. Es wurden etwa 200 gr Benzoësäure mit zwei Molecülen Brom und viel Wasser einige Tage auf 200 bis 230° C. erhitzt. Als dann die Bromfärbung nahezu verschwunden war, wurden die noch restirenden Röhren (nahezu der vierte Theil war crepirt) geöffnet, die an den Wänden anhaftende Säure mit Natronlauge herausgewaschen und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die wiederholt ausgewaschene Säure wurde dann einige Male aus verdünntem Weingeist

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1865, 116.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 10.

umkrystallisirt, durch längeres Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat in das Barytsalz übergeführt, und dieses fractionirt. Selbst hier, wo es sich um das Auffinden und Reingewinnen einer bekannten Säure handelte, gelang es mir, nachdem auch die Hülfe des Mikroskopes, sowie fortwährende Schmelzpunktbestimmungen sich als vergeblich erwiesen hatten, erst nach Monaten eine kleine Menge der gesuchten Säure rein zu erhalten, indem fortwährend aus allen Fractionen Barytbestimmungen ausgeführt wurden. Die Hauptmenge der Dibrombenzoësäure war in der zweiten und dritten Krystallisation erhalten. Der Rest bestand aus Mono- und Tribrombenzoësäuren, deren Trennung nicht weitergeführt wurde. Wie schon aus der beim Oeffnen der Röhren entweichenden Kohlensäure zu erwarten war, hatte sich auch eine nicht unbeträchtliche Menge Bromanil gebildet. — Bei einem Versuch, die Säure aus schon gebildeter und gereinigter Metabrombenzoësäure, die auf gleiche Art beim Erhitzen auf 130—160° C. entsteht, darzustellen, wurde ebenfalls eine nur sehr geringe Menge erhalten. Uebrigens wurde auch die Angabe *Angerstein*'s constatirt, dass hierbei verhältnissmässig mehr Bromanil gebildet wird, als bei der direkten Dibromirung der Benzoësäure.

Auf diesen Wegen wurden von mir etwa 3 gr reines Barytsalz erhalten; es bildet platte weisse Nädelchen, die in Wasser schwer löslich sind; die freie Säure krystallisirt aus Alkohol in schönen, 2—3 mm langen, seideglänzenden, aus sehr verdünntem Weingeist in kürzeren, weniger glänzenden, schwer löslichen Nädelchen, die bei 227—228° C. schmelzen.

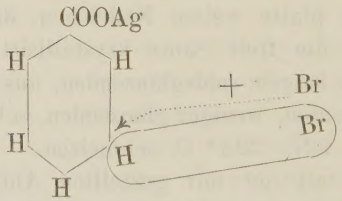
Auf diese Weise etwas mit der mir gestellten Aufgabe vertraut, versuchte ich auf den verschiedensten Wegen zu Dibrombenzoësäure zu gelangen. In Folgendem seien die von mir unternommenen Versuche und ihre Resultate zusammengestellt.

Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von metabrombenzoësaurem Silber.

Angerstein[1]) stellte die Metabrombenzoësäure dar, indem er auf benzoësaures Silber in heisser wässeriger Lösung Brom einwirken liess.

Man kann den Verlauf der Reaction so erklären, dass ein Bromatom mit einem Wasserstoffatom des Restes, dessen Stelle dann durch das zweite Atom des Brommolecüles eingenommen wird, Bromwasserstoffsäure bildet, und dass diese dann das Silbersalz in freie Säure und Bromsilber zerlegt. Der Vorgang wäre also in folgenden zwei Gleichungen auszudrücken:

1)



$$= BrH + C_6H_4\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{C}OOAg$$

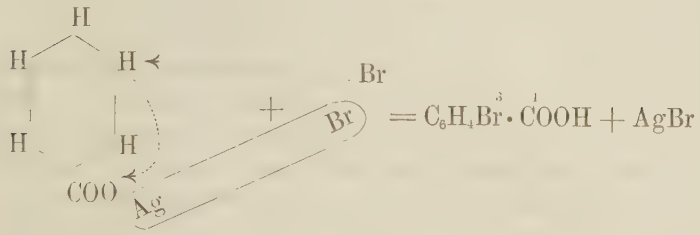
2) $$C_6H_4\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{C}OOAg + HBr = C_6H_4\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{C}OOH + AgBr.$$

Die Reaction findet auch in der Weise Erklärung, dass ein Bromatom mit Silber Bromsilber bildet, nun zur Carboxylgruppe ein in Metastellung stehendes Wasserstoffatom

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 2.

des Kernes tritt, dessen frühere Stelle dann durch das zweite Bromatom eingenommen würde:



In entsprechender Weise gelang es *Pfeiffer*[1]), aus den drei monochlorirten Benzoësäuren durch Behandeln ihrer Silbersalze in heisser wässeriger Lösung mit Brom drei verschiedene Chlorbrombenzoësäuren zu erhalten. „Ziemlich glatte Reaction" erhielt er bei dem in Wasser leicht löslichen Silbersalz der Chlorsalylsäure (COOAg : Cl = 1 : 2), schon „geringere" bei schwer löslichem chlorbenzoësaurem Silber (COOAg : Cl = 1 : 3), während die Einwirkung von Brom auf das ziemlich schwer lösliche chlordracylsaure Silber (COOAg : Cl = 1 : 4) „sehr schlechte Ausbeute" ergab.

Es lag nun nahe, zu versuchen, wie sich Brom zu einem Silbersalz einer schon bromirten Säure verhielt.

Metabrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 153° C. wurde mit einer zur Neutralisation nicht hinreichenden Menge chemisch reinen kohlensauren Natrons gekocht, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und zum Sieden erhitzt. Durch doppelte Umsetzung mit einer Silbernitratlösung wurde metabrombenzoësaures Silber als flockiger, grauer Niederschlag erhalten, der sich am Lichte schwach violett färbt. Er wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig rein gewaschen und getrocknet. Er bildet dann ein violettgraues, ungemein leichtes, stark stäubendes Pulver, das auf der Zunge einen eigenthümlichen Geschmack erzeugt. Es ist in kochendem Wasser so

[1]) Freib. In.-Diss. 1872.

schwer löslich, dass es nicht möglich war, eine grössere Menge daraus krystallisirt zu erhalten.

Ein Versuch mit dem Silbersalz, Brom und Wasser, im Probirröhrchen ausgeführt, zeigte eine lebhafte Reaction. Es wurden nach mehreren anderen Versuchen 40 gr des feingepulverten Salzes in eine mit zwei Liter Wasser nahezu gefüllte Kochflasche gebracht und nahe zum Sieden erhitzt. Das fast unlösliche Salz hatte sich dann in gleichmässiger Schicht über die Flüssigkeitsoberfläche verbreitet. Durch einen bis zum Boden des Kolbens reichenden Scheidetrichter wurde nun Brom tropfenweise einfliessen lassen. In dem auf circa 90° C. erhitzten Wasser stieg der Bromdampf rasch nach oben, wo dann sofort eine Ausscheidung von Bromsilber eintrat. Mit dem Eintragen des Brom's wurde unter Umschütteln nun so lange fortgefahren, bis dasselbe nicht mehr verschwand resp. sich kein Bromsilber mehr ausschied. Nachdem überschüssiges Brom durch Kochen entfernt war, wurde heiss filtrirt, das rückbleibende Bromsilber nochmals mit Aether ausgezogen, dieser abdunsten lassen und der Rückstand mit dem aus erkaltetem wässrigem Filtrat ausgeschiedenen Theile vereinigt. Die zur Reinigung umkrystallisirte Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt, dieses von überschüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt und fractionirt.

1. Die zuerst ausgeschiedene Fraction ergab auf 0,262 gr angew. Substanz 0,1134 gr $BaSO_4$ = 0,06665 gr oder **25,42 % Ba.**

2. Diese bedeutendste Fraction ergab aus 0,3242 gr angew. Substanz 0,1404 gr $BaSO_4$ = 0,08232 gr oder **25,39 % Ba.**

3. Diese Fraction ergab aus 0,2614 gr angew. Substanz 0,11225 gr $BaSO_4$ = 0,066014 gr oder **25,24 % Ba.**

4. Diese äusserst geringe Fraction ergab aus 0,1456 gr angew. Substanz 0,0606 gr $BaSO_4$ = 0,035639 gr oder **24,47 % Ba.**

Die Formel $C_6H_4Br \cdot COO)_2Ba$ verlangt **25,51 % Ba,** während der Formel $(C_6H_3Br_2 \cdot COO)_2Ba$ nur **19,71 % Ba** entsprechen.

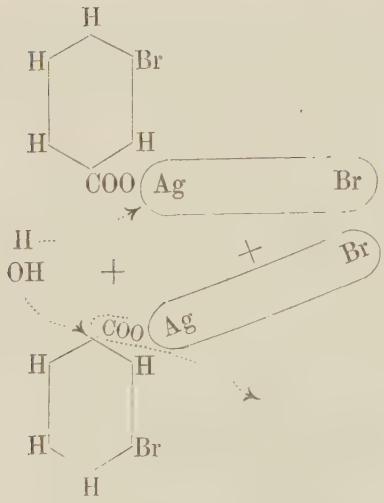
Die Schmelztemperaturen der ausgeschiedenen Säuren schwankten zwischen 151° und 154° C., was fast genau dem Schmelzpunkt der angewandten Metabrombenzoësäure entspricht.

Es hat also Brom nicht, oder nur ganz verschwindend substituirend eingewirkt. Somit bestätigt dieser Versuch die Annahme Pfeiffer's [1]), dass die Einwirkung von Brom auf Silbersalze substituirter Benzoësäuren in Wasser abhängig ist von der Löslichkeit der Salze. —

Mit gleichem negativen Resultate war noch eine ganze Reihe von Versuchen unter abgeänderten Bedingungen ausgeführt worden. Freies Brom kann jedoch unmöglich auf ein Silbersalz in der Art einwirken, dass sich neben Bromsilber die freie Säure wieder bildet. Zur näheren Untersuchung wurde desshalb verfahren, wie folgt: Eine Einschmelzröhre wurde mit 2,9477 gr Silbersalz und 20 gr Wasser beschickt, in einem zweiten engeren Röhrchen wurden dann 1,5 gr (geringer Ueberschuss) Brom abgewogen und dieses so in die erste Röhre gebracht, dass es mit seiner Oeffnung die Wasseroberfläche in der weiteren Röhre überragte. Nun wurde die Röhre zugeschmolzen, auf 90° C. erwärmt, dann tüchtig umgeschüttelt und noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten schied sich Säure aus, Bromsilber hatte sich abgesetzt, und die Flüssigkeit war noch von Brom gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war eine geringe Kohlensäureentwicklung und ein eigenthümlicher Geruch zu bemerken. Der Rohrinhalt wurde mit Aether, die ätherische Lösung mit Sodalösung tüchtig ausgeschüttelt, und aus dieser dann eine bei 152 -154° C. schmelzende Säure abgeschieden.

Die ätherische Lösung hinterliess eine kleine Menge einer Flüssigkeit, welche den oben erwähnten stechenden Geruch zeigte. Ich vermuthete, es hier mit Phenolen zu thun zu haben, deren Bildung sich auch erklären lassen würde. Dafür spricht auch das Entweichen von Kohlensäure, sowie der Umstand, dass nicht die moleculare Menge Brom verbraucht wurde. Indem nämlich mit 2 Molecülen Silbersalz ein Molecül Brom und ein Molecül Wasser in Reaction treten würde, entstünde ein Molecül freie Säure und ein Molecül Phenol, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:

[1]) Freib. In.-Diss. 1872.



$$= 2AgBr + CO_2 + C_6H_4\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{COOH} + C_6H_4\overset{3}{Br}\cdot\overset{1}{OH}$$

Der Versuch, mit Eisenchlorid ein Phenolreaction zu erhalten, bestätigte jedoch diese Vermuthung nicht.

Einwirkung von Brom auf metabrombenzoësaures Silber ohne Wasser.

Ein im Probirröhrchen mit ganz geringen Mengen unternommener Versuch constatirte das Eintreten einer äusserst heftigen Reaction.

Fünf Einschmelzröhren wurden mit je 10 gr des Silbersalzes beschickt, in kaltes Wasser gestellt und etwas mehr als ein Molecül Brom zugegeben. Trotz des Kühlens war die Reaction so heftig, dass nach Zugeben geringer Mengen Brom immer einige Zeit pausirt werden musste, da durch die entstehende Wärme ein grosser Theil des zugegebenen Broms wieder wegdestillirte. Es musste so aus der Gewichtszunahme der Röhren die Menge des zurückgehaltenen Broms bestimmt werden. Nun wurden die Röhren zugeschmolzen und unter zeitweiligem Umschütteln einige Stunden im Dampfbade erwärmt. In den aus den geöffneten Röhren entströmenden Gasen wurde neben Bromwasserstoff viele Kohlensäure nachgewiesen. Der Röhreninhalt wurde wiederholt mit Aether ausgezogen, die vereinten Auszüge ziemlich eindunsten lassen und mit Sodalösung geschüttelt. Die ätherische Lösung behielt ihre gelbbraune Färbung. Aus der alkalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure die Säure ausgefällt, ausgewaschen, umkrystallisirt und durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Barytsalz übergeführt, welches in aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Warzen krystallisirte.

1. Die erste Fraction und Hauptmenge ergab aus 0,1310 gr angew. Substanz 0,05675 gr $BaSO_4$ = 0.03374 gr oder **25,33 % Ba.**

2. Diese Fraction ergab aus 0,27275 gr angew. Substanz 0,11826 gr $BaSO_4$ = 0,069577 gr oder **25.509 % Ba.**

3. Die letzte, geringe Fraction ergab aus 0,321 gr angew. Substanz 0,13625 gr $BaSO_4$ = 0,080126 gr oder **24,96 % Ba.**

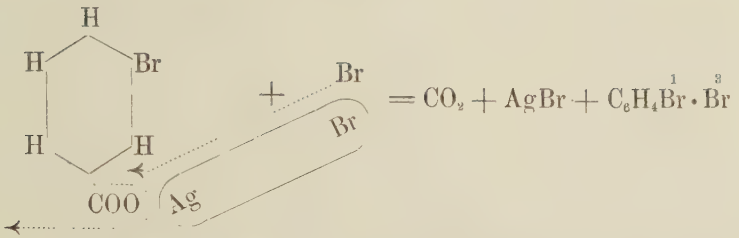
Diese Ergebnisse stimmen alle nahezu auf Monobrombenzoësäuren-Baryt, für den die Theorie **25,51 % Ba** verlangt.

Auch schmolz eine aus der ersten Fraction ausgeschiedene Säure bei 154° C., aus der zweiten bei 152—153° C. und aus der dritten bei 150—153° C. Aus einer ganz geringen Menge noch gebliebener Mutterlauge schied sich eine braune Kruste ab, wovon eine Barytbestimmung nicht ausgeführt werden konnte, deren Säure bei 133—138° C. schmolz.

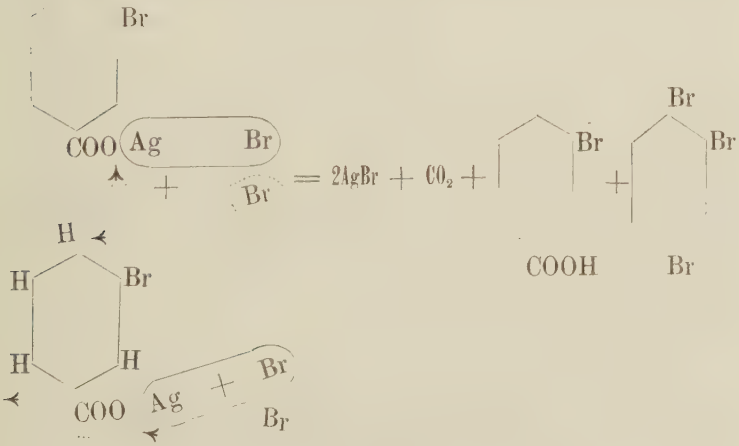
Auch hier hatte also Brom nicht substituirend eingewirkt, höchstens in äusserst geringem Mase.

Aus der mit Sodalösung ausgeschüttelten ätherischen Lösung blieb beim Verdunsten eine klebrige, braune, gegen Alkalien und Säuren indifferente Masse zurück, deren Menge sich an der Luft fortwährend verringerte. Sie löste sich leicht und vollständig in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform etc., war aber daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Nachdem sie in ein Pulverglas gefüllt und verkorkt war, wurde sie längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt; nach etwa 2—3 Monaten hatten sich auf der klebrigen Grundlage mikroskopisch kleine, concentrisch gruppirte weisse Nädelchen ausgeschieden. Dieselben hingen jedoch noch so fest mit der klebrigen Substanz zusammen, dass es nicht gelang, sie davon abzulösen; einige höher sublimirte Kryställchen waren zu minutiös, so dass sie, bei einem Versuch, sie von der Glaswand abzulösen, auf dem Spatel vollständig verschwanden. Es gelang deshalb nicht eine Schmelzpunktbestimmung auszuführen.

Es spricht diese Eigenschaft, nach längerem Stehen, besonders unter dem Einfluss directen Sonnenlichtes zu sublimiren, für halogenisirte Benzole, deren Bildung sich auch leicht würde erklären lassen. Es wurde ja weiter oben schon die Kohlensäureentwicklung angeführt — es könnte also die Einwirkung des Broms in dem Sinne verlaufen sein, dass ein Bromatom mit Silber Bromsilber gebildet, das zweite Brom die Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten und deren Stelle eingenommen habe:



So wäre Dibrombenzol entstanden. Da wir bei unsern Versuchen jedoch stets wieder Metabrombenzoësäure erhalten haben, so müsste hauptsächlich eine Reaction erfolgt sein, bei welcher mindestens zwei Molecüle Silbersalz auf zwei Molecüle Brom zur Wirkung kommen. Es würde ein Wasserstoffatom eines Benzoësäurerestes an die Stelle des durch Brom aus der Carboxylgruppe eines anderen Restes entnommenen Silbers treten. Das aus dem ersten Reste ausgetretene Wasserstoffatom würde dann durch Brom ersetzt und so nach Wegnahme des Silbers als Bromsilber, Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersetzen durch Brom ein Tribrombenzol entstanden sein:



In ganz analoger Weise könnten sich auch mehr Säuremolecüle mit entsprechenden Brommolecülen umsetzen unter Bildung höher bromirter Benzole. Theilweise mag auch voll-

ständige Sprengung des Benzolringes eingetreten sein, woraus sich die Bildung der bemerkten Bromwasserstoffsäure erklären lässt.

Ein Versuch, die gebildete Kohlensäure quantitativ zu bestimmen, gab ein sehr ungenügendes Resultat. 1,23985 gr Silbersalz wurden in eine getrocknete Einschmelzröhre gebracht und in diese ein längeres enges Röhrchen mit 0,7 gr Brom vorsichtig eingeschoben, rasch zugeschmolzen und unter öfterem Umschütteln im Dampfbade erwärmt. Die Spitze der Röhre wurde durch einen Kautschuckschlauch mit zwei hintereinander geschalteten, mit heisser Barytlösung gefüllten U Röhrchen verbunden und dann die Spitze abgebrochen. Trotzdem durch den Druck ein wenig der vorgelegten Lösung weggeschleudert wurde, und der ausgeschiedene kohlensaure Baryt nicht völlig auf's Filter gebracht werden konnte, da er zu fest an den U Röhren und deren Verbindungsröhre haftete, wurde auf vorher getrocknetem und gewogenem Filter 0,23998 gr $BaCO_3$ gefunden, was allerdings nur 0,05481 gr oder 4,43% CO_2 ergiebt.

Eine durchgehende Zersetzung nach obiger Formel würde jedoch eine Ausscheidung von 7,23% CO_2 veranlassen, und ausserdem die Bildung von Bromwasserstoffsäure ausschliessen.

Bei einem analog den Angaben *Peligot's*[1]) ausgeführten Versuch wurde in einem grösseren Exsiccator unter auf einer Glasplatte in dünner Schicht gebreitetes Silbersalz ein mit Brom gefülltes Uhrglas gebracht. Als die Bromdämpfe das Silbersalz erreichten, bedeckte sich dasselbe bald mit gelbem Bromsilber. Der verdünnte weingeistige Auszug ergab eine Säure, welche mit 153° C. den Schmelzpunkt der angewandten Säure zeigte.

[1]) Ann. Phar. Chem. 28, 246.

Einwirkung von Brom auf Metabrombenzoësäureäthylester.

Nach *Hell*[1]) lassen sich Ester zweibasischer Fettsäuren leichter als die Säuren selbst bromiren. Ich versuchte nun, ob vielleicht auch unsere aromatische Säure in veresterter Form leichter Brom aufnehmen würde.

Zu diesem Zwecke stellte ich nach den Angaben von *A. Reinicke*[2]) Metabrombenzoësäure dar, indem Benzoësäure mit einem Molecül Brom und viel Wasser mehrere Tage auf 130—160° C. erhitzt wurde. Bei Zugabe einer kleinen Menge metallischen Aluminiums war die Reaction schon nach einem Tage beendet, d. h. die Bromfärbung verschwunden. Die an die Röhrenwände fest angebackte Säure wurde mit Natronlauge aufgenommen. Die alkalische Lösung war durch bromanilsaures Natron purpurroth gefärbt; auf Zusatz von wenig Salzsäure verschwand diese Färbung unter Ausscheidung schwer löslicher Bromanilsäure. Hiervon wurde abfiltrirt und aus dem Filtrat die Säure ausgefällt. Man kann die Entfernung des Bromanils einfacher erreichen, wenn man den Röhreninhalt mit Sodalösung aufnimmt; Bromanil ist darin nicht löslich. Aus dem dann ausgeschiedenen Säuregemisch kann man die Metabrombenzoësäure entweder durch ihr Barytsalz rein erhalten, oder indem man sie einige Stunden in lebhaftem Kochen erhält; es geht dann die leichter flüchtige Benzoësäure zuerst weg. Ich destillirte stets mit Wasserdampf und controlirte durch zeitweilige Schmelzpunktbestimmungen des Destillates

[1]) B. B. 1884, 1981.
[2]) Zeitschr. 1865, 116.

die übergehende Säure. Nach wenigen Stunden ist aus einer bedeutenden Menge alle Benzoësäure entfernt, höchstens enthält der erste wässrige Auszug noch geringe Verunreinigungen. Der Rest zeigt dann den Schmelzpunkt der Metabrombenzoësäure und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in flachen, filzigen Nädelchen. Bei sorgfältigem Arbeiten lassen sich gegen 90% der theoretischen Ausbeute gewinnen.

Die gut getrocknete Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst und zwei Tage lang unter zeitweisem Einleiten trockenen Salzsäuregases auf dem Wasserbade gekocht. Nun wurde der überschüssige Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit viel Wasser versetzt, wonach sich beim Umschütteln der gebildete Ester im Scheidetrichter unten absetzte. Da es sich bei der ersten Darstellung ergeben hatte, dass der Ester leicht noch unveränderte Säure gelöst zurückhält, welche durch Fractioniren nicht zu trennen ist, wurde später der wiederholt mit Wasser ausgewaschene Ester noch mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Der Ester wird dann einige Zeit über Chlorcalcium stehen lassen und fractionirt. Reiner Metabrombenzoësäureäthylester geht bei 259° C. (unc.) als helle, stark lichtbrechende schwere Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch über.

Es wurde nun versucht, diesen Ester weiter zu bromiren. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte Brom, auch bei Zugabe metallischen Aluminiums, nicht ein. Schliesslich musste zwei Tage im Schiessofen auf 200° C. erhitzt werden, während auch hier die Reaction rascher und schon zwischen 170 und 180° verlief, wenn etwas Alluminium mit eingeschlossen war. Der Röhreninhalt war dann zu einer silberglänzenden, krystallinischen Masse erstarrt. Ein grosser Theil der Röhren war crepirt, andere explodirten beim Oeffnen. Hierbei entströmten wohl während einer Viertelstunde dicke Wolken von Bromwasserstoffsäure und nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure. Nach dem Oeffnen hatte der Röhreninhalt den erwähnten Glanz verloren und verbreitete einen stechenden, die Augen und Nase heftig reizenden Geruch. Ein Theil wurde mit erwärmter verdünnter Natronlauge aufgenommen, worin er sich

vollständig löste, ein anderer Theil wurde in Aether gelöst und diese Lösung mit Sodalösung ausgeschüttelt. Beide alkalischen Lösungen wurden vereinigt, die Säure ausgefällt und wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die hierbei erhaltenen Fractionen zeigten innerhalb 146—153° C. liegende Schmelzpunkte. Durch Kochen mit Baryumcarbonat wurde das Barytsalz dargestellt.

1. Die erste Fraction ergab aus 0,814 gr angew. Substanz 0,3532 gr $BaSO_4$ = 0,2077 gr oder **25,16% Ba.**

2. Die vierte und letzte Fraction ergab aus 0,2745 gr angew. Substanz 0,11825 gr $BaSO_4$ = 0,06953 gr oder 25,33% **Ba.**

Die Formel $(C_6H_4BrCOO)_2Ba$ verlangt **25,51% Ba.**

Alle Fractionen hatten die gleiche Beschaffenheit; sie bildeten schöne, schneeweisse, concentrisch aus Nadeln gruppirte Warzen, deren ausgeschiedene Säure mit 153° C. auch den Schmelzpunkt der angewandten Metabrombenzoësäure zeigte; die Säure wurde wieder zur Esterbereitung benutzt und ergab wieder den Ester vom Sp. 259° C.

Die oben erhaltene ätherische Lösung wurde abdunsten lassen, wobei eine kleine Menge einer halb öligen, halb krystallinischen, an der Luft stark rauchenden Masse hinterblieb, welche den oben erwähnten stechenden Geruch besass und stark zu Thränen reizte. Zur Entfernung des Bromwasserstoffes wurde sie mehrere Tage im Exsiccator über Kalk stehen lassen, doch trat an der Luft sofort wieder Entwicklung von Bromwasserstoff und den erwähnten beissenden Gasen und unter deutlich wahrnehmbarer Zersetzung vollständige Verflüssigung ein. Das noch immer stark rauchende, stechend riechende Oel wurde zu fractioniren versucht; das Thermometer stieg rasch auf 130° C., wonach sich die Masse jedoch plötzlich unter Bildung dicker, weisser Nebel und unter Ausscheidung von Kohle zersetzte; auch bei Destillation im Vacuum trat Zersetzung ein.

Nach allem dem hatte die Bromirung gar nicht im aromatischen Theile des Esters, sondern in dem Alkylreste stattgefunden. Der gebildete Bromwasserstoff hat dann ver-

seifend eingewirkt, wie es sich aus folgenden Gleichungen ergiebt:

1. $C_6H_4Br \cdot COOC_2H_5 + Br_2 = BrH + C_6H_4Br \cdot COOC_2H_4Br$
2. $C_6H_4Br \cdot COOC_2H_4Br + BrH = C_6H_4Br \cdot COOH + C_2H_4Br_2$

Es müsste sich also neben der freien, ja auch erhaltenen Säure Dibromäthan, also Aethylen- oder Aethylidenbromid gebildet haben. Da letzteres aber eine bei 114° C., ersteres eine bei 130° C. siedende Flüssigkeit ist, so widerspricht dem die oben angeführte Zersetzung. In kleiner Menge scheinen dieselben noch vorhanden gewesen zu sein; wahrscheinlich jedoch hatten sie sich nach obiger Gleichung gebildet, aber unter dem gewaltigen Druck und dem Einfluss überschüssigen Broms vollständig zersetzt.

Zu genauerer Constatirung wurden noch einige Röhren mit Metabrombenzoësäureester und Brom in molecularem Verhältniss beschickt und bis zum Verschwinden des Broms auf 200° C. erhitzt. Die nach dem Oeffnen einer Röhre entweichenden Gase brannten in der Bunsen'schen Gasflamme mit grüngesäumten Rande; die weiteren Röhren wurden deshalb gekühlt und die entweichenden Produkte durch eine von einer Kältemischung umgebene U Röhre geleitet. Die Hoffnung, so vielleicht condensirte Produkte aufzufangen, bestätigte sich nicht. Die Röhren wurden nun mit ziemlich viel Wasser beschickt und einen Tag lang auf 180—200° C. erhitzt. Der dann zusammengebackte, eigenthümlich riechende Inhalt wurde in verdünnte Sodalösung gebracht, worin er sich bald unter Kohlensäureentwicklung löste unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines nicht unangenehm riechenden Oeles, wovon einiges auch noch aus der Sodalösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Dasselbe erstarrt noch nicht bei — 10° C. Aus 60 gr verarbeiteten Esters waren nur höchstens 2 gr erhalten worden. Bei versuchter Destillation trat auch hier etwas über 120° C. Zersetzung ein; doch gingen schliesslich zwischen 230 und 240° C. noch einige Tropfen eines nach frischen Aepfeln angenehm riechenden Körpers über, während sich dicke, weisse Nebel von stechendem Geruch in der Vorlage nicht verdichteten. Es war hier wohl noch eine kleine

Menge eines noch nicht verseiften Brombenzoësäurebromaethylesters vorhanden.

Es wirkt also Brom auch bei Gegenwart von Aluminium nur im Alkylrest substituirend auf den Ester der Metabrombenzoësäure. Der hierbei enstehende Bromwasserstoff spaltet dann den Ester in Säure und gebromte Alkylene, welche unter dem hohen Druck und bei der hohen Temperatur weitere Zersetzung erleiden.

Einwirkung von nascirendem Brom auf Benzoësäure in wässriger Lösung.

Lässt man auf Benzoësäure in wässriger Lösung nascirendes Chlor einwirken, indem man z. B. in ihre Lösung chlorsaures Kali und Salzsäure[1]) einträgt, so nimmt sie ein Chlor in Metastellung auf, während sich zugleich zwei Dichlorbenzoësäuren bilden, deren einer die Stellung 1 : 3 : 4 (COOH in 1) zukommt, während die der anderen noch zweifelhaft ist.

Eine dem analoge Darstellung bromirter Benzoësäuren ist noch nicht versucht worden; ich unternahm es hierüber Untersuchungen anzustellen.

Nach einer Reihe in kleinerem Massstabe bei den verschiedensten Temperaturen und in verschiedensten Lösungsverhältnissen ausgeführter Versuche, unter Zugabe festen oder gelösten bromsauren Natrons, schien beim Verfahren in folgender Weise am meisten Brom aufgenommen zu werden; wenigstens trat hierbei keine bedeutende durch Bromausscheidung veranlasste Gelbfärbung ein.

Achtzig Gramm Benzoësäure wurden in etwa vier Liter Wasser auf einer Temperatur von 70—80° C. erhalten und nun innerhalb 14 Tagen verdünnte Bromwasserstoffsäure (conc. Säure vom sp. Gew. 1,49 bei 16° auf vierfaches Volumen verdünnt) und festes bromsaures Natron in kleineren Portionen abwechselnd unter stetem Umschütteln zugegeben, so dass immer eines der beiden Agentien in geringem Ueberschuss vorhanden war. Das selbst in warmem Wasser sehr schwer lösliche bromsaure Natron wird dann von der nur schwach

[1]) *Claus & Pfeiffer*, B. B. V, 658; VI, 721 — sowie *Beilstein*, Ann. Chem. Phar. 179,291.

bromwasserstoffsauren Lösung nur sehr langsam angegriffen und die so in Freiheit gesetzte geringe Menge Brom findet beim Umschütteln stets überschüssige Benzoësäure, Man kann deutlich verfolgen, wie sich bei einer unter Umschütteln zugegebenen Quantität bromsauren Natrons unter sonst gleichen Umständen nicht so viel Brom ausscheidet, als wenn dasselbe, in die unbewegte Flüssigkeit gebracht, sofort zu Boden sinkt. Es wurde von beiden Reagentien etwas mehr als das Doppelte der zur Bildung von Dibrombenzoësäure berechneten Mengen zugegeben.

Die endlich beim Erkalten ausgeschiedene Säure wurde abfiltrirt und zur Reinigung wiederholt ausgewaschen und umkrystallisirt.

Eine fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen liess anfangs nur Benzoësäure, später aber auf Brom reagirende Säure übergehen und zwar schliesslich nur spurenweise. Nun wurde die Destillation unterbrochen: das letzte Destillat schmolz bei 140—180° C., der noch nicht übergegangene Theil unter theilweiser Sublimation von 160—220° C. Eine Trennung schien sich auf diesem Wege nicht erreichen zu lassen.

Beim Reinigen der Säure hatte ich beobachtet, dass sich ein Theil aus kochender Lösung schon bei geringem Abkühlen in compacterer Masse, ein Theil erst später in dünnen Flocken abschied.

Letzterer schmolz schon kaum über 100° C., ersterer jedoch erst zwischen 150 und 185° C. Wenn auch diese Beobachtung zu einer Trennung nicht zu verwerthen ist, so kann sie doch dazu dienen, den Fortschritt der Bromirung in der rohen Reactionsmasse zu verfolgen.

Die durch Destillation mit Dampf getrennten Fractionen wurden nun wieder vereinigt, durch längeres Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt und von scheinbar überschüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt und fractionirt.

1. Die erste Fraction ergab aus 0,2935 gr angew. Substanz 0,1532 gr $BaSO_4$ = 0,09008 gr oder **32,56% Ba.** Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 140—147° C.

2. Diese Fraction ergab aus 0,21775 gr angew. Substanz 0,11035 gr $BaSO_4$ = 0,064886 gr oder **33,56 % Ba.** Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 130—140° C.

3. Diese Fraction ergab aus 0,2858 gr angew. Substanz 0,1615 gr $BaSO_4$ = 0,09496 gr oder **33,23 % Ba.** Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 124—128° C.

4. Diese Fraction verunglückte.

5. Diese Fraction ergab aus 0,5285 gr angew. Substanz 0,320 gr $BaSO_4$ = 0,18816 gr oder **35,62 % Ba.** Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 124—125° C. Die ganz geringe hiervon abgegossene Mutterlauge war braun gefärbt; die ausgeschiedene Säure schmolz bei 96—99° C.

Es verlangt die Formel $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ba$ **36,15 % Ba** und die Formel $(C_6H_4Br \cdot COO)_2Ba$ **25,51 % Ba.** Hiernach schien also nur wenig Benzoësäure zu einer Säure bromirt worden zu sein, deren Barytsalz in Wasser sehr schwer löslich ist. Eine kleine Probe des noch auf dem Filter befindlichen vermeintlichen überschüssigen Baryumcarbonates wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge einer Säure ausgeschieden wurde. Der Rückstand wurde deshalb wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, diese Auszüge dann vereinigt und eingedampft. Nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche eine glänzende, durchsichtige Kruste ab, welche sich beim Erkalten kaum vermehrte.

Schwefelsäure fällte daraus eine bei 235—240° C. schmelzende Säure aus. Mit der Mutterlauge wurden die oben erhaltenen beiden ersten Fractionen des ersten Auszugs vereinigt, nahezu zur Trockne gedampft und wiederholt mit lauwarmem Wasser ausgezogen. Das dann zurückgebliebene Barytsalz wurde mit obigem vereint und daraus eine Säure abgeschieden, welche von 215—248° C. schmolz. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist wurde eine reine Säure erhalten, welche mit 251° C. (unc.) den Schmelzpunkt der Parabrombenzoësäure zeigte.

Die von mir erhaltene Säure bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, kleine schuppenglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und

kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem, noch ziemlich verdünntem Weingeist recht leicht löslich sind. Aus Aether scheidet sie sich in kleinen Nädelchen ab. Alle diese Eigenschaften stimmen mit der von *Hübner*, *Ohly* und *Philipp*[1]), von *Fittig* und *König*[2]), von *Weith* und *Laudolt*[3]) und von *Halberstadt*[4]) als Parabrombenzoësäure bezeichneten Säure überein. Nach den angeführten Autoren ist aber das Barytsalz ziemlich leicht löslich, während das der von mir erhaltenen Säure in kaltem Wasser recht schwer und in heissem kaum leichter löslich ist und von mir nur in glasglänzenden durchsichtigen Krusten erhalten wurde.

Die Bezeichnung „leicht“ oder „schwer“, besonders aber „ziemlich leicht“ löslich ist übrigens sehr unbestimmt und sehr relativ; ausserdem hatte ich ein Gemenge mit sehr leicht löslichem benzoësaurem Baryt, während genannte Herren ihre Säure aus substituirten Toluolen erhielten. Nach meinen wiederholten Beobachtungen wird die Löslichkeit aber wesentlich von der relativen Löslichkeit der noch im Gemenge enthaltenen Säuren resp. Salze beeinflusst, und zwar oft ganz ausserordentlich.

Da bei diesem Versuche nur monosubstituirte Säure erhalten wurde trotz des bedeutenden Ueberschusses der Agentien, liess ich dieselben in verdünnter wässriger Lösung auf eine im Luftbade am Rückflusskühler lebhaft siedende Lösung von Benzoësäure einwirken, und zwar etwa dreimal mehr, als die Theorie zur Bildung von Dibrombenzoësäure verlangt. Es wurde auch hier eine ziemliche Ausbeute an Parabrombenzoësäure, jedoch keine Dibrombenzoësäure erhalten.

Ich habe oben schon angeführt, dass Benzoësäure bei allen versuchten Chlorirungsarten das erste Chlor stets in Metastellung aufnimmt, ebenso Brom beim Erhitzen mit Wasser in Röhren.

Das Ergebniss dieses Versuches ist also die Constatirung einer auffallenden und interessanten Ausnahme von der fast

---

1) A. 143, 247.
2) A. 144, 283.
3) B. B. VIII, 717.
4) B. B. XIV, 910.

als Gesetzmässigkeit aufgestellten Regel, dass Halogen zur Carboxylgruppe ausschliesslich oder wenigstens mit Vorliebe in Metastellung substituire und dass sich Brom und Chlor hierbei analog verhielten.

Eine auch nur geringe Bildung von Metabrombenzoësäure müsste sich sowohl bei der Destillation mit Dampf, wie der nachherigen Barytsalzfractionirung leicht haben nachweissen lassen.

Es bestätigt sich hierdurch ebenfalls die von Claus ausgesprochene Ansicht, dass sich durchaus generalisirende Substitutionsgesetze nicht aufstellen lassen, und dass die Constitution der Substitutionsprodukte abhängig ist von den Umständen, unter denen der Process verläuft, so dass wir durch Veränderung der Versuchsbedingungen eine verschiedene Wirkung des Reagens erzielen können.

Einwirkung von Brom auf Benzotrichlorid.

Benzotrichlorid findet neuerdings in der Technik seiner Billigkeit wegen häufig Anwendung. Es schien wünschenswerth, die Einwirkung von Brom auf dasselbe zu studiren; vielleicht liessen sich seine gebromten Derivate leichter trennen und würden uns dann durch Verseifen direct gebromte Benzoësäuren liefern; diese zu trennen ist ja mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Ausserdem lässt sich mit dem flüssigen Benzotrichlorid bequemer arbeiten, als mit der ausserordentlich leichten, unhandlichen Benzoësäure. Das bei den nachfolgenden Versuchen angewendete Benzotrichlorid war als „käufliches Benzotrichlorid" von Kahlbaum in Berlin und später von C. Richter in Freiburg i. B. bezogen und vor dem Gebrauche einer Destillation unterworfen worden.

Erster Versuch.

25 gr Benzotrichlorid wurden in 200 gr Chloroform gelöst, 5 gr Jod zugegeben und nach und nach unter Umschütteln 38 gr Brom einfliessen lassen. Da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht eintrat, wurde einige Tage im directen Sonnenlicht am Rückflusskühler gekocht; doch auch hierbei entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Nachdem durch Abdampfen Chloroform und durch wiederholtes Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser Brom und Jod entfernt waren, erwies sich das Benzotrichlorid als vollkommen unverändert. Einen gleichen Erfolg hatte das Arbeiten in etwas concentrirterer Schwefelkohlenstofflösung.

Zweiter Versuch.

Benzotrichlorid wurde mit zwei Molecülen Brom und zehn Procent Jod versetzt. Weder unter gewöhnlichen Um-

ständen, noch im directen Sonnenlichte trat eine Reaction ein, und die anfangs aufgetretene geringe Bromwasserstoffentwicklung hörte sofort auf, als mit Rückflusskühler gearbeitet wurde, wobei sich die Bromdämpfe nicht mit der feuchten Luft zersetzen konnten. Nach dreiwöchentlichem Einfluss des directen Sonnenlichtes zeigte die Destillation den unveränderten Siedepunkt des Benzotrichlorides von 216—219° C. Die durch Verseifen erhaltene Säure war reine Benzoësäure vom Schmelzpunkt 124° C.

Dritter Versuch.

Benzotrichlorid wurde nun mit dreissig Procent Jod und der zehnfachen für Dibrombenzotrichlorid berechneten Menge Brom wochenlang dem Sonnenlichte ausgesetzt, später im Wasserbade gekocht, doch blieb es vollkommen intact.

Vierter Versuch.

Nun füllte ich zwei U förmige Kugelröhrchen mit Benzotrichlorid und erwärmte im Oelbade auf 210—212° C. In eine weitere, zwischen diese Röhren und einen Kohlensäureentbindungsapparat eingeschaltete U röhre wurde ein Ueberschuss von Brom und zehn Procent Jod gebracht und gelinde erwärmt. Die Brom- und Joddämpfe wurden durch den Kohlensäurestrom in das nahezu siedende Benzotrichlorid gepresst. Sie wirkten jedoch weder so, noch bei folgendem lebhaftem Kochen des Benzotrichlorides auf dasselbe ein; was auch durch nachherige Destillation constatirt wurde.

Fünfter Versuch.

Eine ganze Reihe von Versuchen wurde mit Brom und Jod in Röhren ausgeführt. Est bei längerem Erhitzen auf 250° C. war eine Einwirkung eingetreten, und zwar so weit, dass die ganze Masse verkohlt schien und weder mit Alkohol noch mit Aether Auszüge lieferte. Nach stundenlangem Kochen mit Natronlauge wurden aus 40 gr so behandelten Benzotrichlorides nur Spuren von kaum über 100° C. schmelzender Säure erhalten.

Sechster Versuch.

Eine Abhandlung von *Hell*[1]) veranlasste mich, amorphen Phosphor als Ueberträger anzuwenden. Ich versetzte 20 gr Benzotrichlorid mit 2 Molecülen Brom, gab eine Spatelspitze amorphen Phosphors zu und liess hierauf 14 Tage lang Sonnenlicht einwirken. Das Reactionsprodukt wurde darauf verseift und mit Dampf destillirt. Alles übergehende war Benzoësäure, als nicht destillirbar blieb jedoch eine äusserst geringe Menge einer bei 205—229° C. schmelzenden, stark von Brom reagirenden Säure zurück.

Siebenter Versuch.

Nach all diesen mehr oder weniger negativen Ergebnissen wurde mit Aluminiumchlorid mit und ohne Lösungsmittel, im directen Sonnenlichte und unter Kochen zu bromiren versucht, doch ohne den geringsten Erfolg.

Achter Versuch.

Auch die Anwendung metallischen Aluminiums in der Form von Blattaluminium ergab weder bei gewöhnlicher, noch bei Wasserbadtemperatur eine Einwirkung. Ebenso negativ war das Resultat, als Bromdämpfe mittels Kohlensäure in siedendes, mit Aluminium versetztes Benzotrichlorid gepresst wurden. Erst bei anhaltendem Kochen im Luftbade machte sich allmählich eine geringe Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar.

Fünfzig Gramm Benzotrichlorid wurden mit zwei Blatt metallischen Aluminiums und zwei Molecülen Brom versetzt und vier Wochen am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs kaum bemerkbare Bromwasserstoffentwicklung steigerte sich allmählich, nahm dann nach etwa drei Wochen wieder langsam ab, bis sie gegen Ende der fünften Woche fast ganz aufhörte. Der nun erstarrte, schwarze, glänzende Kolbeninhalt löste sich weder in kaltem noch heissem Wasser, Alkohol oder Aether, dagegen rasch und leicht mit dunkler Farbe in Schwefel-

[1]) B. B. 1884, 1981.

kohlenstoff, Chloroform und Brom, woraus er sich dann wieder als schwarzer, glänzender Kuchen abschied.

Bei einem Versuch, mit Wasserdämpfen zu destilliren, zeigte allerdings das Destillat einen eigenthümlichen, an Sauerampfer erinnernden Geruch, doch wurde daraus weder beim Erkalten, noch beim Ausschütteln mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff irgend ein fassbares Produkt erhalten. Es gelang mir auch nicht den zurückbleibenden Körper zu schmelzen oder zu sublimiren, da er noch sehr hohe Temperatur verträgt, dann aber plötzlich unter Abscheidung von Kohle vollständige Zersetzung erleidet.

Zur Reinigung des Körpers wurde seine Chloroformlösung in viel Alkohol filtrirt, wobei er sich als braungelbe, flockige Masse von geringem specifischem Gewicht abschied, welche beim Erhitzen auf 110° C. unter bedeutender Volumverringerung die oben beschriebene schwarze, kohlenähnliche Form mit braunem Strich wieder annimmt.

Zur Prüfung auf noch fett gebundene Halogene wurden 0,5 gr des fein gepulverten Körpers vier Stunden mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat mit reiner chlorfreier Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich kein Halogensilber aus. Auch bei späteren quantitativen Halogenbestimmungen lieferte das erhaltene Halogensilber mit chromsaurem und dichromsaurem Kali und Schwefelsäure keine Reaction auf Chlor.

Gegen rauchende Salpetersäure zeigt sich der Körper selbst bei anhaltendem Kochen beständig. Auch eine in auf 150° C. erhitzte Natronschmelze gebrachte Probe blieb unangegriffen. Etwa 2 gr wurden in fein zerriebenem Pulver mit Zinkstaub zu destilliren versucht, doch auch das gelang nicht. Da die eigenthümlichen Eigenschaften auf einen homogenen Körper schliessen liessen, wurde zur Analyse geschritten:

Eine Brombestimmung nach *Carius* ergab aus 1,3631 gr angew. Substanz 1,9795 gr BrAg = **61,94 % Br.**

Von einigen unter sich übereinstimmenden Verbrennungen sei folgende ausgeführt: 0,13001 gr der sehr schwer ver-

brennenden Substanz ergaben 0,15625 gr CO_2 und 0,0232 gr H_2O. Es entspricht dies **32,78 % C.** und **1,982 % H.**

Bei den Verbrennungen hinterblieb stets eine kleine Aschenmenge, welche sich beim Glühen mit Cobaltsolution als Thonerde erwies. Mit 4,23 % der angew. Substanz entspricht dies **2,15 % Al.**

Aus dem procentischen Ergebniss an C, H und Br berechnet sich ziemlich genau die empirische Formel $C_7H_5Br_2$; auf dieses Molecül ergeben sich dann 5,3086 Gewichtstheile, nahezu $^1/_5$ Atom Aluminium.

Für die Formel $[(C_7H_5Br_2)_5Al]_x$

a) berechnet sich	b) wurde gefunden
62,88 % Br	61,94 % Br
33,02 „ C	32,78 „ C
1,96 „ H	1,98 „ H
2,12 „ Al	2,15 „ Al.

Hiernach scheint Brom im Rest gar nicht substituirt zu haben. Ein kleiner Theil der ursprünglichen Reactionsmasse war verkohlt gewesen, und hat hier also die forcirte Einwirkung von Brom einen Theil des Benzotrichlorides vollständig aufgelöst und zerstört, aus dem übrigen Theil aber das Chlor verdrängt und mit Aluminium einen jener Körper gebildet, welche in ihrer hohen molecularen Zusammensetzung Eigenschaften angenommen haben, die nicht mehr den allgemeinen Gesetzen folgen. Unser Körper krystallisirt nicht, enthält sehr fest gebunden Aluminium, löst sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, hat einen kohlenähnlichen Habitus, schmilzt nicht und sublimirt nicht, verbrennt schwierig und zeigt sich den energischsten Reagentien gegenüber indifferent.

Wie schon erwähnt, wirkt selbst rauchende Salpetersäure auf den vorliegenden Körper nicht ein. Tagelanges Kochen mit Salpetersäure von verschiedener Concentration veränderte denselben gar nicht; erst beim Einschliessen im Rohre zeigte sich eine Veränderung. 14 gr wurden mit viel Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 achtzehn Stunden auf 180° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ziemlicher Druck und es entströmten Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure

(keine Salzsäure). Der Rohrinhalt löste sich theilweise in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe auf und schied sich beim Ansäuern in gelben Flocken ab, die weder in Alkohol, Aether noch Chloroform löslich waren. Aus dem salzsauren Filtrat fällte Ammoniak Thonerde aus. Die auf dem Filter befindliche, gut ausgewaschene Säure wurde über das Natronsalz in das Silbersalz übergeführt, das als brauner flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde.

0,1115 gr angew. Substanz ergaben 0,0575 gr oder 51,96% Ag. Die Untersuchung wurde nicht weiter verfolgt.

Auch dieser Weg führte zu negativem Resultat. Es wirkt also Brom auf Benzotrichlorid nicht substituirend, unter gewöhnlichen Bedingungen überhaupt nicht ein. Es ist dieses Resultat um so auffallender, als Herr Bücher, der sich im hiesigen Laboratorium mit Chloriren von Benzotrichlorid beschäftigte, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von Jod substituirte Benzotrichloride und daraus substituirte Benzoësäuren erhielt.

Herr Prof. Dr. *Willgerodt* veranlasste mich später, die Versuche unter Anwendung metallischen Eisens als Halogenüberträger nochmals aufzunehmen. 30 gr Benzotrichlorid wurden mit etwa 1 gr Eisenfeilspähnen versetzt und 2 Molecüle Brom zugegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat unter bedeutender Erwärmung eine heftige Halogenwasserstoffentwicklung ein; als diese nachgelassen, wurde noch einige Zeit im Dampfbade erwärmt. Der Kolbeninhalt war dann zu einem glänzenden, eisenhaltigen Kuchen erstarrt, der sich mit dunkelbrauner Farbe in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löste, also ganz dem mit Aluminium erhaltenen entsprach. Nach wiederholtem Ausziehen mit verdünnter Salzsäure wurde beim Kochen mit Natronlauge eine kleine Menge Bromanilsäure erhalten.

Zur Zeit beschäftigt mich noch ein Versuch, bei welchem ich innerhalb 14 Tagen zu einer in Wasser gekühlten, mit 3 gr Eisenfeile versetzten Menge von 40 gr Benzotrichlorid nach und nach unter öfterem Umschütteln 2 Molecüle Brom zugegeben hatte. Es war dann immer eine gleichmässige

Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken, während die Masse ziemlich dickflüssig wurde. Leider war mir der Kolben zersprungen und nach mehrtägigem Stehen unter Wasser Verseifung eingetreten.

Aus dem ersten wässrigen Auszug schied sich eine Säure vom Schmelzp. 133—137° C. aus. Bei folgender Destillation mit Wasserdämpfen gingen nur Spuren über, während ein weingeistiger Auszug eine sichtlich sehr unreine Säure auskrystallisiren liess, welche bei 180° C. zu sublimiren begann und nahezu vollständig bei 209° C. schmolz. Kohlenähnliche Körper haben sich keine, wohl aber in ziemlicher Menge Bromanile gebildet. Es scheint übrigens dieses Verfahren nicht aussichtslos zu sein und werde ich die Versuche hierüber im hiesigen Laboratorium weiter führen.

Einwirkung von Brom auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Rohre.

I. Benzoësäure bildet bei mehrtägigem Erhitzen mit Brom und Wasser auf 130° C. Metabrombenzoësäure.

Es war allerdings wahrscheinlich, dass Benzotrichlorid unter gleichen Umständen dieselbe Säure liefern würde, was um so wünschenswerther schien, da mit Benzotrichlorid viel angenehmer zu arbeiten ist, als mit Benzoësäure.

Dementsprechend wurde Benzotrichlorid mit einem Molecül Brom, einem halben Blatt metallischen Aluminiums und viel Wasser im Explosionsofen einen Tag auf 130° C. erhitzt. Es war dann die Bromfärbung verschwunden und das Benzotrichlorid zugleich in Säure verseift. Aus den geöffneten Röhren entströmte lebhaft Halogenwasserstoff und etwas Kohlensäure. Der Inhalt der Röhren wurde mit Sodalösung behandelt, die Lösung von Brom- und eventuellen Chloranilen abfiltrirt, mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag einige Male umkrystallisirt. Um etwa noch vorhandene Benzoësäure zu entfernen, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Der erste übergegangene Theil schmolz bei 120—130° C., bald ging nur noch wenig Säure über, von den Schmelzpunkten 148°, 151° und 153° C. Der noch nicht übergegangene Theil wurde jetzt aus heissem verdünntem Weingeist umkrystallisirt; die so erhaltenen charakteristischen filzigen Nadeln schmolzen bei 153° C., waren also reine Metabrombenzoësäure.

Die letzten Theile des Dampfdestillates wurden in das Barytsalz übergeführt; auch hieraus wurden noch kleine Mengen obiger Säure erhalten.

Eine Barytbestimmung ergab aus 0,33175 gr angew. Substanz 0,144 gr $BaSO_4 = 0{,}085139$ gr oder **25,66 % Ba.** Mono-

brombenzoësaurer Baryt verlangt 25,51 %. Aus 55 gr Benzotrichlorid wurden 57 gr Metabrombenzoësäure erhalten. Der später aus der erhaltenen Säure dargestellte Aethylester hatte den Siedepunkt des Metabrombenzoësäureesters von 259° C.

Es verläuft also hier die Einwirkung von Brom auf Benzotrichlorid ganz analog der auf Benzoësäure. Es zersetzt sich ja auch Benzotrichlorid so leicht mit Wasser, dass man vielleicht mit der Annahme nicht fehl geht, dass schon vor der Einwirkung des Brom sämmtliches Benzotrichlorid in Benzoësäure verseift ist.

II. Auf Grund vorstehenden Ergebnisses konnte nun erwartet werden, dass auch bei höherer Temperatur Brom auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Wasser ebenso wie auf Benzoësäure einwirken, dass also hierbei die bei 227—229° C. schmelzende Metaparadibrombenzoësäure entstehen würde. 40 bis 50 Röhren wurden mit je 10—15 gr Benzotrichlorid, einem halben Blatt Aluminium, zwei Molecülen Brom und viel Wasser auf 200° C. erhitzt. Nach zwei bis drei Tagen war das Brom verschwunden; viel Wasser befördert die Reaction. Ein Theil der Röhren (etwa 10 %) war crepirt. In den geöffneten Röhren zeigte sich ein ausserordentlicher Druck, indem dicke Wolken von Halogenwasserstoff mit ziemlichen Mengen Kohlensäure entwichen. Der an die Rohrwand fest angebackte Inhalt wurde mit warmer Natronlauge aufgenommen, die Säure wieder mit Salzsäure, nachdem ziemliche Mengen Bromanilsäure ausgeschieden waren, ausgefällt und längere Zeit mit Wasser gekocht. Schon unter 100° C. schied sich am Boden des Kolbens ein gelbes Oel ab, was für das Vorhandensein eines sehr complicirten Säuregemisches sprach. Anfangs lösten sich davon in kochendem Wasser stets beträchtliche Mengen, während nach etwa zehnmaligem Ausziehen mit jedesmal 3—4 Liter kochenden Wassers nur noch Spuren des Oeles aufgenommen wurden, die sich beim Erkalten in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 217—222° C. abschieden. Der noch nicht gelöste Theil wurde mit heissem verdünntem Weingeist aufgenommen, woraus dann braungefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 225—227° C. auskrystallisirten. Die in kaltem Wein-

geist schwer löslichen Krystalle wurden nochmals umkrystallisirt und hierauf durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Barytsalz übergeführt. Dies, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem wenig löslich, scheidet sich, besonders aus nicht sehr concentrirter Lösung in schönen, bei anhaftendem Wasser perlmutterglänzenden, 3—4 mm langen, flachen Nadeln ab.

0,270 gr angew. Substanz ergaben 0,0899 gr $BaSO_4$ = 0,05286 gr oder **19,58 % Ba.**

Ein später aus concentrirter Lösung abgeschiedenes Salz ergab aus

0,30725 gr angew. Substanz 0,09725 gr $BaSO_4$ = 0,57183 gr oder **18,64 % Ba.** Im übrigen glichen die Krystalle genau den oben erhaltenen.

Für die Formel $(C_6H_3Br_2 \cdot COO)_2Ba$ berechnen sich **19,71 %**, für die Formel $(C_6H_2 \cdot Br_3 \cdot COO)_2Ba$ **15,96 % Ba.**

Nach längerem Stehen mit verdünntem Alkohol ging die Säure zum Theil in ihren stark und angenehm riechenden Ester über.

Es wurden etwa 3 gr dieses Barytsalzes erhalten. Die freie Säure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, schwach seideglänzenden Nädelchen; aus Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, scheidet sie sich in nadelförmigen Flocken ab. Sie schmilzt genau bei 227—228° C. Sie stimmt also in ihren Eigenschaften genau mit der aus Benzoësäure, Brom und Wasser erhaltenen überein und kommt ihr mithin die Struktur 1 : 3 : 4 (COOH in 1) zu.

Auf dem hier von mir eingeschlagenen Weg lässt sich die Säure ziemlich leicht rein erhalten und in etwas besserer Ausbeute, als bei der bis jetzt stets angewandten Fractionirung des Barytsalzes, wobei ich wenigstens sie erst nach monatelangem, mühseligem Arbeiten und in geringerer Menge erhalten habe.

Das aus den wässrigen Auszügen erhaltene Säuregemisch konnte weder durch Fractioniren mit Wasser, noch mit Weingeist in seine Componenten gespalten werden. Es wurde deshalb die ganze Menge wieder vereinigt und mittelst Baryumcarbonat das Barytsalz dargestellt und fractionirt.

1. Die erste Fraction ergab aus 0,3349 gr angew. Substanz 0,1322 gr $BaSO_4$ = 0,07773 gr oder **23,21 % Ba.**

2. Diese Fraction ergab aus 0,18455 gr angew. Substanz 0,08325 gr $BaSO_4$ = 0,048951 gr oder **22,08° Ba.**

3. 0,2217 gr angew. Substanz ergaben 0,0855 gr $BaSO_4$ = 0,05027 gr oder **22,68 % Ba.**

4. Verunglückte.

5. 0,8915 gr angew. Substanz ergaben 0,3199 gr $BaSO_4$ = 0,188101 gr oder **21,09 % Ba.**

6. 0,35595 gr angew. Substanz ergaben 0,12795 gr $BaSO_4$ = 0,07523 gr oder **21,14 % Ba.**

7. Diese letzte Fraction ergab aus 0,6715 gr angew. Substanz 0,2437 gr $BaSO_4$ = 0,143325 gr oder **21,35 % Ba.**

Der Formel $(C_6H_4Br \cdot COO)_2Ba$ entsprechen **25,51 % Ba**
„ „ $(C_6H_3Br_2 \cdot COO)_2Ba$ „ **19,71 % Ba** und
„ „ $(C_6H_2Br_3 \cdot COO)_2Ba$ „ **15,96 % Ba.**

Da nun bei den Versuchen auf ein Molecül Benzotrichlorid zwei Molecüle Brom in Reaction gebracht waren, so müsste das arithmetische Mittel der oben gefundenen Barytprocente doch der Forderung 19,71 % entsprechen, was aber, wie ersichtlich, nicht der Fall ist. Es könnte nun vielleicht bei der hohen Temperatur die durch Wasser abgespaltete Salzsäure mit Aluminium chlorsubstituirend eingewirkt haben. Es entspricht der durchweg gefundene Barytgehalt auch ungefähr den Forderungen einer Monobrom-mono-chlorbenzoësäure, für deren Barytsalz $(C_6H_3Cl \cdot Br \cdot COO)_2Ba$ sich 22,66 % Ba berechnen.

Dem steht jedoch entgegen, dass eine qualitative Prüfung auf Chlor durch Glühen mit Aetzkalk, Ansäuern mit reiner Salpetersäure, Ausfällen mit salpetersaurem Silber und Destilliren des ausgeschiedenen Halogensilbers mit chromsaurem und dichromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxychlorid entweichen liess.

Da die oben ausgeführte Fractionirung völlig resultatlos verlief und ebensowenig wie die genommenen Schmelzpunkte irgend welchen Anhaltspunkt gab, wurden je zwei nach einander ausgeschiedene Fractionen mit lauwarmem Wasser ausgezogen und von dem restirenden Salze wieder eine Baryt-

bestimmung ausgeführt. So ergaben die vereinigten und mit warmem Wasser behandelten Fractionen 1 und 2 aus 0.6018 gr angew. Substanz 0,2369 gr $BaSO^4$ = 0,139297 gr oder **22,52% Ba.**

Die Fractionen 3 und der Rest von 4 ergaben nach gleicher Behandlung aus 0,19825 gr angew. Substanz 0,08102 gr $BaSO_4$ oder **24,00% Ba.**

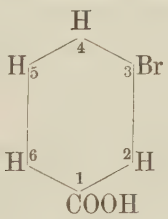
Die erhaltenen Auszüge von 1, 2, 3 und 4 wurden gemeinsam eingedampft; 0,2193 gr angew. Substanz des ausgeschiedenen Salzes ergaben 0,08675 gr $BaSO_4$ = 0,04615 gr oder **22,35% Ba.**

In gleicher Weise wurden alle andern Fractionen wiederholt behandelt und so eine Unmenge Barytbestimmungen ausgeführt, welche hier anzuführen überflüssig wäre. Sie schwankten durchweg zwischen etwa 21 und 22,5% (die eine oben angeführte mit 24% ausgenommen), während Schmelzpunktbestimmungen sofort das Gemenge verriethen, indem zwischen beginnendem und beendigtem Schmelzen die Temperatur stets um wenigstens 5°, oft um gegen 20° C. gesteigert werden musste. Im Allgemeinen lagen die Schmelztemperaturen der beiden ersten Fractionen bei 160—185° C., die der schwerer löslichen Theile von 3 und 4 bei 141—150° C. und die der leichter löslichen schon bei 112—120° C., während das ursprüngliche Säuregemenge bei 130—140° C. schmolz. Die 5., 6. und geringe 7. Fractionen ergaben bei 149—157° C. schmelzende Säuren.

Es liegt hier jedenfalls ein Gemisch von Säuren vor, deren Barytsalze etwa gleiche Löslichkeit in Wasser haben. Auch der Versuch, durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol eine Trennung zu erzielen, verlief resultatlos, sodass nach monatelanger vergeblicher Arbeit die weitere Untersuchung als aussichtslos aufgegeben wurde. Ausserdem war allmälig die Menge des Barytsalzes durch die Unzahl von Baryt- und Schmelzpunktbestimmungen und durch das fortwährende Umkrystallisiren sehr verringert worden. Hoffentlich gelingt es mir noch beim Verarbeiten grösserer Quantitäten Klarheit in die Reactionsproducte zu bringen.

Einwirkung von Brom auf Orthobrombenzoësäure und Parabrombenzoësäure beim Erhitzen mit Wasser in Röhren.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit ist angegeben, dass beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 200—230° C. nur eine sehr geringe Menge Dibrombenzoësäure, und zwar der von der Constitution 1 : 3 : 4 (COOH in 1) entsteht. Jedenfalls bildet sich hierbei zuerst Metabrombenzoësäure, und dann lässt es sich ja auf Grund der gewöhnlichen Substitutionsregeln voraussehen, dass die weitere Einwirkung des Broms keine auch nur einigermassen einheitliche sein kann.



Denn hat ein Molecül Benzoësäure ein Bromatom in Metastellung aufgenommen, so wird ein zweites Brom durch die Carboxylgruppe zu dieser selbst in Metastellung, also nach 5, durch das schon vorhandene Brom aber in dessen Ortho- und Parastellung, also nach 2, 4 und 6 dirigirt. Diese beiden Orientirungen widerstreben sich, kommen wahrscheinlich mehr oder weniger alle zur Geltung, und so entsteht eine ganze Reihe zweifach und höher gebromter Säuren, die dann einer Trennung grosse Schwierigkeiten entgegenstellen.

Es ist auffallend, dass noch nirgends in der Literatur diese einfache Betrachtung zu finden ist, die uns doch sofort

andere rationelle Wege erschliesst, welche uns zu di- resp. tribromirten Säuren führen, deren Constitution sich mit Sicherheit vorhersagen lässt. Bringt man nämlich auf Orthobrombenzoësäure ein weiteres Molecül Brom zur Einwirkung, so wird das eintretende Bromatom durch die Carboxylgruppe in deren Metastellung, also nach 3 oder 5, durch das schon vorhandene Brom meist in Para- oder auch in Orthostellung zu demselben, also ebenfalls nach 5 resp. nach 3 dirigirt. Diese Orientirungen widerstreben sich nicht, es werden also die beiden Dibrombenzoësäuren von der Stellung 1 : 2 : 5 und 1 : 2 : 3 (COOH in 1) entstehen können, oder auch die Tribrombenzoësäure (1 : 2 : 3 : 5 (COOH in 1).

Noch einfacher ergiebt sich die Speculation bei Bromirung von Parabrombenzoësäure. Hier wird ein zweites Brom von der Carboxylgruppe wieder nach 3 und 5, von Brom aber, da dessen Parastellung schon besetzt ist, in seine beiden Orthostellungen, also ebenfalls nach 3 und 5 orientirt; diese beiden Orte sind zur Carboxylgruppe sowohl, wie zum ersten Brom völlig gleichwerthig: Es kann also nur eine Dibrombenzoësäure entstehen, voraussichtlich jedoch wird sich eben wegen dieser Gleichwerthigkeit auch sofort eine Tribrombenzoësäure bilden, und zwar diejenige, welcher die Stellung 1 : 3 : 4 : 5 (COOH in 1) zukommt.

Um zu untersuchen, wie weit das praktische Ergebniss diese theoretischen Schlüsse bestätigen würde, wurden Ortho- und Parabrombenzoësäure aus den betreffenden Bromtoluolen durch Oxydation dargestellt.

Parabrombenzoësäure wird aus Parabromtolnol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, Orthobrombenzoësäure auf diesem Wege nicht erhalten. Verdünnen mit Wasser fällt die gebildete Parabrombenzoësäure, sowie nicht oxydirtes Para- und Orthobromtoluol aus. Man filtrirt, neutralisirt den Rückstand mit Soda und destillirt mit Dampf, wobei die noch vorhandenen Bromtoluole übergehen, welche dann mit übermangansaurem Kali zu oxydiren sind.

Einfacher noch und weniger kostspielig ist es, das rohe Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol mit Kaliumperman-

ganat zu oxydiren und das so gebildete Säuregemisch durch fractionirtes Auflösen zu trennen. Man zieht zu diesem Zwecke einige Male mit kochendem Wasser aus, in welchem die Orthosäure verhältnissmässig sehr leicht, Parabrombenzoësäure dagegen äusserst schwer löslich ist. Erstere gewinnt man rasch durch Umkrystallisiren aus Wasser, letztere aus verdünntem Weingeist rein. Diese Methode eignet sich um so mehr, als bei der Oxydation mit Chromsäure der Säure stets färbende Verunreinigungen anhaften, welche schwer zu entfernen sind.

Die Orthobrombenzoësäure bildet kleine, weisse, glanzlose Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148° C., die auch in kaltem Wasser noch ziemlich löslich sind.

Die Parabrombenzoësäure krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 251° C., löst sich fast nicht in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem verdünntem Weingeist und in Aether. Aus letzterem scheidet sie sich in Nädelchen aus.

I. Einwirkung von Brom auf Orthobrombenzoësäure.

Je 10 gr Säure wurden mit einem Ueberschuss von Brom und ziemlich viel Wasser in Röhren eingeschlossen und im Explosionsofen erhitzt. Schon eintägiges Erwärmen auf 150 bis 160° C. genügte, um den grössten Theil des Broms verschwinden zu machen. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich nicht viel Druck; es entwich Bromwasserstoffsäure und etwas Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde, nachdem überschüssiges Brom durch Erhitzen verjagt war, mit Soda aufgenommen, die Säure dann mit Salzsäure abgeschieden, wiederholt auswaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Die ersten Fractionen schmolzen bei 152—153° C., die letzten von 151—152° C. Nur aus dem Waschwasser schied sich beim Eindampfen noch eine geringe Menge einer von 147 bis 148° C. schmelzenden Säure, wohl noch unveränderte Orthobrombenzoësäure, aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren der aus weingeistiger Lösung ausgeschiedenen späteren Fractionen nahmen auch diese den Schmelzpunkt 152—153° C. an. Dieser Umstand spricht dafür, dass nur eine einzige Säure

vorliegt, und zwar, wie aus der Seite 4 angegebenen Tabelle ersichtlich ist, diejenige Dibrombenzoësäure, welcher die Constitution 1 : 2 : 5 (COOH in 1) zukommt.

Es ist also nur eine Dibrombenzoësäure entstanden und zwar, wie vorausgesehen, diejenige, in welcher das zweite Bromatom zum ersten in Parastellung getreten ist.

Aus Weingeist scheidet sich diese Dibrombenzoësäure in kleinen, perlmutterglänzenden Nädelchen, aus Wasser in mikroskopischen Nädelchen von weniger lebhaftem Glanze ab. Sie schmilzt bei 153° C. In Alkohol und verdünntem Weingeist ist sie sehr, in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

Dass nicht etwa ein Gemenge der beiden Säuren von der Constitution 1 : 2 : 5 und 1 : 2 : 3 (COOH in 1) vorliegt, ergiebt schon die Gleichmässigkeit der Krystalle und die Schärfe resp. geringe Differenz der Schmelzpunkte. Wenn auch die Orthometadibrombenzoësäure nur wenige Grade tiefer schmilzt, als diese Ortho-allometa-dibrombenzoësäure, so liegen bekanntlich die Schmelztemperaturen von Gemengen substituirter Benzoësäuren, mag auch die höher schmelzende ganz bedeutend vorherrschen, doch immer weit unter dem Schmelzpunkt der zuerst schmelzenden Säure des Gemenges. **Es bildet sich also beim Weiterbromiren von Orthobrombenzoësäure in sehr guter Ausbeute leicht rein zu gewinnende Ortho-allometa-dibrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 152—153° C., welche man auch wohl als Paradibrombenzoësäure bezeichnen kann.**

II. Einwirkung von Brom auf Parabrombenzoësäure.

Drei Einschmelzröhren wurden mit je 10 gr reiner Parabrombenzoësäure, etwa zwei Molecülen Brom und viel Wasser beschickt. Von 120° C. ab wurden sie nun mehrere Tage lang successive immer höher in Interwallen von 15—20° C. erhitzt. Nach zweitägigem Erhitzen auf 180° C. war noch keine wesentliche Einwirkung zu ersehen; als aber die Temperatur auf 200° C. gesteigert worden war, war schon nach 10—12 Stunden Brom fast völlig verschwunden. Den geöffneten Röhren entströmten bedeutende Mengen Bromwasserstoff und etwas Kohlensäure. Der Rohrinhalt wurde herausgespült und

zur Trockne gedampft, wonach er ein Gewicht von 47 gr repräsentirte, was einen Eintritt von etwas über 17 gr Brom ergab. Zur Bildung von Dibrombenzoësäure würden 11½ gr Brom hingereicht haben. Hieraus ergiebt sich schon, dass, wenigstens zum grossen Theil, Tribrombenzoësäure gebildet worden ist, und dies um so mehr, da ja ein Theil der Substanz anderweitige Zersetzung erlitten hat, wofür die Kohlensäureentwicklung spricht. Schon beim Aufnehmen mit heissem verdünntem Weingeiste zeigte es sich, dass ein Theil des Reactionsproduktes darin leichter, ein Theil sehr schwer löslich sei. Diese Schwerlöslichkeit nimmt bei wiederholtem Umkrystallisiren, also zugleich mit der Reinheit der Säure, zu. So konnten ohne sehr grossen Zeit- oder Müheaufwand 29 gr einer Säure erhalten werden, die bei 200° C. zu sublimiren beginnt und bei 235° C. (unc.) schmilzt. Sie krystallisirt in kleinen, gleichmässigen, schwach glänzenden Nädelchen, ist selbst in kochendem Wasser nahezu unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, in Aether und in heissem Weingeist. **Durch diese Eigenschaften documentirt sich die Säure direct als die schon bekannte Tribrombenzoësäure von der Stellung 1 : 3 : 4 : 5 (COOH in 1), deren Entstehen man ja erwarten musste.**

Aus den weingeistigen Lösungen konnte ein einheitlicher Körper nicht mehr abgeschieden werden. Die Schmelzpunkte verschiedener Fractionen lagen bei 155—185° C., bei 180 bis 209° C. und bei 190—221° C.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche sind nicht ohne Interesse, um so weniger, da sie ja die vorherigen theoretischen Speculationen völlig bestätigen. Aus den angegebenen Reactionsbedingungen ergiebt sich noch die interessante Folgerung, dass ein Brom ziemlich leicht (bei 130 bis 160° C.) in Benzoësäure eintritt, dass diese Leichtigkeit des Eintritts für ein zweites Brom nicht verändert wird, wenn es zum schon vorhandenen Brom in Parastellung treten kann, wie dies bei Orthobrombenzoësäure der Fall ist. Erschwert wird dagegen der Eintritt eines zweiten Brom, wenn es zu einem vorhandenen Brom in Orthostellung treten muss, da dessen Parastellung schon besetzt ist, wie bei Parabrombenzoë-

säure, wobei die Temperatur auf 200° C. gesteigert werden muss. Hieraus erklärt es sich auch, dass sich beim Bromiren von Orthobrombenzoësäure keine Säure von der Struktur 1:2:3 (COOH in 1) bildet. Vielleicht liesse diese sich erhalten, wenn man sofort auf hohe Temperatur erhitzt, wahrscheinlich aber wird auch dann erst Paradibrombenzoësäure entstehen und erst bei überschüssigem Brom die andere Metastellung substituirt werden zur Tribrombenzoësäure von der Constitution 1:2:3:5 (COOH in 1).

Bei vorstehend beschriebener Einwirkung von Brom auf Parabrombenzoësäure war ein bedeutender Ueberschuss von Brom in Reaction gebracht worden, eben deshalb, da die sofortige Bildung von Tribrombenzoësäure erwartet wurde. Es wurden nun nochmals zwei Röhren mit je 10 gr Parabrombenzoësäure und genau einem Molecül Brom und viel Wasser beschickt und erhitzt. Auch hier zeigte sich erst bei 200° eine Einwirkung, die in 6—7 Stunden beendet war. Nach wiederholtem Auswaschen des rohen Reactionsproductes mit Wasser wurde dasselbe aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Gleichmässig schieden sich beim Erkalten schöne, seideglänzende Nädelchen ab, welche bei 219—222° C. schmolzen; **nach einigem Umkrystallisiren aus Weingeist zeigten sie mit 227 –228° C. den Schmelzpunkt der erwarteten Dibrombenzoësäure 1:3:4 (COOH in 1). Die Ausbeute an dieser Säure ist fast die theoretisch berechnete und ist sie auf diese Art sehr leicht und in grösserer Menge rein zu erhalten.**

Ueber die

Einwirkung von Natrium auf Metabrombenzoësäureäthylester.

Durch Einwirkung metallischen Natriums auf halogenisirte Benzole und Halogenalkyle in absolut ätherischer Lösung stellte *Fittig* Homologe des Benzols dar.

Herr Professor Dr. *Claus* veranlasste mich über die Einwirkung von Natrium auf den Aethylester der Metabrombenzoësäure Versuche anzustellen. Wenn auch in Metastellung halogenisirte Benzole weniger leicht mit Natrium reagiren, so war doch zu hoffen, dass hierbei das Bromatom durch die Carboxylgruppe, deren negative Eigenschaften allerdings durch Veresterung abgeschwächt sind, doch an Beweglichkeit gewinne. So lassen sich in Metastellung halogenisirte Benzoësäuren durch Schmelzen mit Kali ja auch leicht in Metaoxybenzoësäure überführen. Sollte sich diese leichte Beweglichkeit auch für das Brom der veresterten Säure gegenüber metallischem Natrium ergeben, so wäre darin ein Mittel gegeben, Homologe zur Benzoësäure von bestimmter Ortsconstitution zu erhalten.

Reiner Metabrombenzoësäureäthylester vom Siedepunkt 259° C. wurde über Chlorcalcium vollständig getrocknet, 5 gr desselben, in 100 gr absoluten Aethers, der über Chlorcalcium entwässert und mit metallischem Natrium von Alkohol befreit war, gelöst und hierzu die doppelte berechnete Menge Bromäthyl gegeben. In dies Gemisch wurde dann Natrium in feingeschnittenen Blättchen eingetragen. Im Anfange überzog sich das Natrium mit einem blauen Anflug, doch schien eine weitere Einwirkung auch nach mehreren Stunden nicht eingetreten zu

sein; es wurde deshalb am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr gegen Eindringen von Feuchtigkeit gesichert war, mittelst einer erwärmten Asbestplatte schwach erhitzt. Die Natriumstückchen bräunten sich, während eine Gasentwicklung einzutreten schien. Nach und nach wurde nochmals eine ziemliche Menge Bromäthyl zugegeben; es hatte sich am Boden des Kölbchens eine überaus feine, braune Ausscheidung abgesetzt. Nachdem noch einige Zeit zum Sieden erwärmt worden war, wurde vergeblich versucht, die ätherische Lösung von dem Niederschlag abzugiessen, da sich derselbe bei der geringsten Bewegung durch die ganze Flüssigkeit verbreitete; auch ein Versuch, ihn durch Filtriren von der ätherischen Lösung zu trennen, scheiterte daran, dass er sofort die Poren des Filters verstopfte.

Es wurde nun die ganze Masse mit Aether von dem rückständigen Natrium ab und in einen Scheidetrichter geschwemmt, wo sie sich auch sofort in zugegebenem Wasser mit brauner Farbe löste. Ein Paar Tropfen der wässrigen Lösung auf einem Platinblech eingedampft und erhitzt gaben keine Ausscheidung von Kohle, wohl aber eine mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzte Lösung eine Ausscheidung von Bromsilber. Es war also durch irgend welche Beimengungen gefärbtes Bromnatrium.

Die noch restirenden Natriumstücke wurden in verdünntem Weingeist gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung schied Salzsäure einige Krystallfragmente in weissen Flocken ab.

Die ursprüngliche ätherische Lösung und der eben erwähnte Auszug wurden vereinigt, etwas eingedunstet, mit Chlorcalcium geschüttelt und destillirt. Nachdem aller Aethyläther übergegangen war, stieg das Thermometer rasch bis gegen 270°, während eine kleine Menge einer nicht mehr nach Metabrombenzoësäureäthylester riechenden, gelblichen Flüssigkeit überging. Dann trat unter Verkohlung vollständige Zersetzung ein. Das von Brom reagirende Destillat wurde mit Natronlauge verseift und ergab beim Ausfällen wieder die bei 153° C. schmelzende Metabrombenzoësäure.

Jetzt wurden 20 gr des Esters in gleicher Weise mit Natrium und Bromäthyl behandelt; nach Verjagen des Aethers wurde mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe evacuirt und dann destillirt. Das Destillat, bei bis zu schliesslicher Verkohlung langsam gesteigerter Temperatur übergegangen, reagirte von Brom und lieferte beim Verseifen mit Kali nach einigem Umkrystallisiren wieder die bei 153° C. schmelzende Säure.

Wenn es auch auffällt, dass das Reactionsprodukt sich nicht destilliren lässt und auch einen andern Geruch zeigt, als der angewandte Ester, so kann dies ja in ganz geringer Bildung eines Alkylbenzoësäureäthylesters bedingt sein. Jedenfalls ist von Natrium fast nur Bromäthyl angegriffen worden; es hat sich Butan gebildet, welches die oben vermerkte Gasentwicklung erscheinen liess.

Analoge Versuche wurden nun in den verschiedentlichsten Verdünnungsverhältnissen vorgenommen: alle mit dem gleichen negativen Resultat.

Um nun zu prüfen, ob Natrium auf Brombenzoësäureester für sich in ätherischer Lösung überhaupt einwirkt, wurden 20 gr des Esters in 80 gr Aether gelöst und nun etwas mehr als die berechnete Menge Natrium in dünnen Scheibchen eingetragen. Nachdem weder im zerstreuten noch im directen Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung eingetreten, wurde am Rückflusskühler erhitzt. Während bei den Versuchen mit Bromäthyl nun sofort eine rasche Ausscheidung des erwähnten braunen Pulvers eintrat und die einmal eingeleitete Reaction von selbst weiter ging, blieb hier das Natrium auch nach längerem Sieden fast intact. Erst allmälig bekleidete es sich auch hier mit einer braunen Schicht, die sich aber nur bei fortgesetztem Kochen vermehrte. Es wurde nun frisches Natrium eingetragen und einige Tage anhaltend erhitzt.

Nachdem zur Trennung auch hier wie oben angegeben verfahren war, wurde der Aether der ätherischen Lösung verjagt und der Rückstand im Vacuum der Wasserluftpumpe destillirt. Bis 330° C. war nur ein geringer Theil übergegangen, der Rest war verkohlt. Die drei Fractionen des Destillates hatten

angenehmen zimmtähnlichen Geruch, zeigten jedoch sämmtlich Bromreaction und ergaben beim Verseifen Metabrombenzoësäure vom Schmelzpunkt 152—153° C.

Bei einem späteren Versuch wurde nur bis etwa 200° C. destillirt (unter Vacuum) und der dann noch nicht übergegangene Theil aus Alkohol und Aether zu krystallisiren versucht; er schied sich jedoch stets als dicke, klebrige Masse wieder aus, ohne jedes krystallinische Gefüge.

Ein in Benzollösung ausgeführter Versuch lieferte das gleiche Resultat. Ich griff deshalb zu Benzol, weil dieses ja leicht wasserfrei zu erhalten ist und es eine Steigerung der Temperatur auf 80° C. ermöglicht.

Da obige Versuche unter den verschiedensten Bedingungen weitergeführt wurden, aber immer nur eine kleine Menge nicht destillirbarer Substanz und aus dem Destillat immer wieder durch Verseifen Metabrombenzoësäure ergaben, so ist damit wohl bewiesen, dass Natrium ein, wenigstens in Metastellung befindliches, Bromatom aus der Benzoësäure bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels herauszunehmen nicht im Stande ist.

Nach den in Vorstehendem beschriebenen negativen Ergebnissen liess ich nun Natrium auf Brombenzoësäureäther o h n e Lösungsmittel zur Reaction kommen.

Zwanzig Gramm gut getrockneten Metabrombenzoësäureesters wurden mit 10 gr metallischen, in dünne Scheiben geschnittenen Natriums versetzt; selbst nach mehreren Tagen war, auch bei Einwirkung direkten Sonnenlichtes, das Natrium unverändert geblieben. Auch Erwärmen im Dampfbade blieb ohne Erfolg. Erst beim Erhitzen im Luftbade trat eine heftige, von Feuererscheinung begleitete Reaction unter lebhaftem Sieden ein.

Zur näheren Constatirung der Reactionsbedingungen wurden nun 40 gr des Esters mit 25 gr unter absolutem Aether zerschnittenem Natrium versetzt und am Rückflusskühler im Oelbad erwärmt. Durch ein eingesenktes Thermometer konnte die Temperaturzunahme verfolgt werden. Während etwa bei 100° C. die Natriumblättchen zusammen zu sintern begannen, blieb die Masse noch intact. Bei 150° C. aber begannen sich unter Entwicklung einzelner Gasbläschen über der Flüssigkeits-

oberfläche weisse Dämpfe zu bilden: es schien sich eine Reaction einzuleiten. Das Oelbad wurde rasch entfernt, die Erscheinungen verschwanden sofort wieder. Als aber wieder erwärmt wurde, begann etwas über 150° C. die Masse heftig aufzukochen und es bildeten sich dicke weisse Dämpfe; der Kolbeninhalt gerieth in so lebhaftes Sieden, dass er zum Theil bis zu der an den Kühler angesetzten Chlorcalciumröhre geschleudert wurde. Eine Feuererscheinung wurde diesmal nicht, wohl aber wieder bei späteren Versuchen wahrgenommen. Es empfiehlt sich bei Ausführung der Reaction nicht zu kühlen, da mir einmal durch ihre Heftigkeit der Kühler zersprengt wurde, wobei natürlich heftige, sehr unangenehme Explosionen erfolgten. Um aber zu controliren, ob nicht etwa mit den Dämpfen ein Reactionsprodukt entweiche, wurde an das obere Ende des Kühlers eine U Röhre angesetzt und in Wasser gut gekühlt. Es hatten sich einige Tropfen einer leicht beweglichen, ätherartig riechenden Flüssigkeit condensirt.

Bei einem Versuch wurde nach Beendigung der Reaction im Oelbade auf höhere Temperatur erhitzt und so gefunden, dass erst bei 270° C. ein geringes Sieden eintrat. Es war also kein Metabrombenzoësäureester mehr vorhanden. Nach Verlauf der Einwirkung war der Kolbeninhalt zu einer braunen, von Natriumkügelchen durchsetzten Masse erstarrt. Sie wurde nach Erkalten wiederholt mit Aether resp. leichter wasserfrei zu erhaltendem Chloroform ausgezogen.

Diese ätherischen Lösungen und diejenigen in Chloroform wurden vereinigt.

Der noch im Reactionskolben zurückgebliebene Theil wurde mechanisch von unzersetztem Natrium befreit und löste sich dann rasch und fast vollständig in Wasser. Es blieb eine nicht sehr bedeutende Menge verkohlter Substanz zurück. Die wässerige Lösung wurde mit der durch Eintragen der Natriumüberreste in verdünnten Weingeist entstandenen vereint und mit Aether ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde in einer Probe mit reiner chlorfreier Salpetersäure angesäuert, filtrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt: eine ziemliche Menge Bromsilber schied sich aus.

Brom ist also eruirt worden.

Die aus der übrigen alkalischen Lösung ausgefällte Säure war dunkelgelb gefärbt und theilweise von klebriger, schmieriger Beschaffenheit. Aus Weingeist schied sie sich als gelbes Pulver aus. Auf geringen Wasserzusatz zur weingeistigen Lösung entstand eine rein weisse Trübung; doch war eine Trennung durch fractionirtes Ausfällen der weingeistigen Lösung mit Wasser nicht durchzuführen. Eine Probe schmolz von 104—108° C., während sie zum Theil sublimirte; die wieder erstarrte Masse hatte dunkelbraune Farbe angenommen. Ein Versuch, durch Sublimation reine Körper zu erhalten, ergab das Resultat, dass sich die angewandte Substanz unter Bildung weisser Dämpfe zersetzte.

Die aus zwei verschiedenen Versuchen erhaltenen, aus alkalischer Lösung ausgefällten Säuren wurden nun auf folgenden Wegen zu trennen versucht:

1. Sie wurden einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Im Anfange trat ein äusserst unangenehmer, an Fäcalstoffe erinnernder Geruch auf. Das Destillat bildete weisse Nadeln, die ganz den Habitus von Benzoësaure resp. substituirten Benzoësäuren hatten. Etwa in gleichmässigen Zeitabschnitten übergegangene Theile zeigten folgende Schmelztemperaturen: 150—152°; 152—154°; 152—153°; 153—154°; 153—154°, welche mit dem der Metabrombenzoësäure übereinstimmen. Es war jedenfalls durch den überhitzten Wasserdampf Zersetzung eingetreten, welche den unangenehmen, oben erwähnten Geruch verursachte.

In dem Destillirkolben blieb eine braune Masse zurück, die genau dasselbe Verhalten zeigte, wie die oben erwähnten ätherischen Auszüge, mit denen sie deshalb auch vereinigt wurde.

2. Durch Kochen mit kohlensaurem Baryt wurde eine gelbe Barytlösung erhalten, aus der sich beim Erkalten zugleich mit weissen auch gelbe Krusten abschieden, doch so in einander verwachsen, dass eine mechanische Trennung nicht möglich war. In den später sich ausscheidenden Fractionen walten die gelben Krusten vor.

1. Die zuerst ausgefallene Fraction ergab von 0,4285 gr angew. Substanz 0,1857 gr $BaSO_4$ = 0,109197 gr oder **25,48 % Ba.**

2. Diese Fraction ergab aus 0,855 gr angew. Substanz 0,364 gr $BaSO_4$ oder 0,2140046 gr = **26,2 % Ba.**

3. Diese Fraction ergab aus 0,263 gr angew. Substanz 0,1173 gr $BaSO_4$ oder 0,06897 gr = **26,225 % Ba.** Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 145° C.

4. 0,278 gr dieser Fraction ergaben 0,1253 gr $BaSO_4$ oder **26,5 % Ba.** Der Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Säure lag bei 130—131° C.

Diese Zahlen zeigen keinerlei Zusammenhang mit dem theoretischen Procentgehalt der Körper, deren Bildung hier vermuthet wurde.

Der noch leichter lösliche Theil war kaum mehr krystallinisch zu nennen, sondern bildete gelbe knollige Wärzchen.

Aus den ätherischen resp. Chloroformauszügen ging nach Verjagung von Aether und Chloroform bei etwa 85° C. eine kleine Menge einer hellen, mit Wasser nicht, mit Alkohol und Aether mischbaren, angenehm, etwas nach Salbei riechenden Flüssigkeit über, welche nach wiederholter Fractionirung eine bei 84—85° siedende, stark lichtbrechende Substanz gewinnen liess. Sie gab keine Bromreaction, wurde aber noch nicht näher untersucht.

Den dann noch zurückbleibenden dunkeln, klebrigen Theil gelang es mir nicht zu destilliren, ebensowenig zu sublimiren, da er sich leicht zersetzte. Er löste sich bei gelindem Erwärmen in Natronlauge, langsam in Sodalösung, nicht jedoch in kohlensaurem Baryt. Aus Sodalösung scheiden sich zugleich mit Kohlensäure gelbe Flocken ab, welche in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich daraus in amorphem Zustande wieder abscheiden. Dies Produkt wurde analysirt; die Ergebnisse der Analysen stimmen zwar unter sich gut überein, doch nicht genau auf irgend einen der erwarteten Körper. Es wurde dann später durch fractionirtes Ausfällen constatirt, dass noch ein Gemenge vorliege.

Es ist ja auch zu erwarten, dass unter der erzwungenen Einwirkung des Natriums eine ganze Reihe von Processen neben einander verlaufen ist. Ueber die Art dieser Vorgänge ist es mir jetzt noch nicht möglich, positive Angaben vorzulegen.

Berichtigungen:

pag.	5	Zeile	2	v. u.	statt	„niedere“ lies „niederere“.
„	14	„	19	v. o.	„	„und verkorkt“ lies „und dieses verkorkt“.
„	17	„	4	v. u.	„	„Stunden in“ lies „Stunden mit Wasser in“.
„	30	„	1	v. u.	„	„ausgeführt“ lies „angeführt“.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Für die mir stets zu Theil gewordene freundlichste Unterstützung erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. WILLGERODT meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. im December 1885.

AUGUST REH.